

* 16 ANSWER 9 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 117100016 HCA
TI Nonlinear optical material
IN Takeya, Yutaka
PA Teijin Pl. Co., Japan
SC Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 PP.
COCEN: JPOXAF

DT Patent
LA Japanese

FAN.CNT 1
PATENT NO. KIND DATE APPLICATION NO. DATE
----- ----- ----- ----- -----
PI JP 04096026 A2 19920327 JP 1990-211637 19900813

AB The title material consists of a solid soln. from
(R)^aQ(CH_bCH_c)_bCH_cC(O)COOH (Q = residue of indole or C₅-14 arom. compd.; R
= amino, alkoxy, alkylthio, CN, NC₂, COOR₁ or OCOR₂ ester, CONR₁R₂ or
N(R₁)COR₂ amide, hydrocarbon radical, or H, different or same; a = 1 and 2
with indole and arom. residue for Q, resp.; b = 0, 1, or 2) and R₃ArR₄ (Ar
= C₆-14 arom. radical, R₃ = CN, NO₂, RCO, RSO₂ (R = C₁-4 alkyl or
halogen-substituted alkyl); R₄ = N(R₅)₂ (R₅ = H or C₁-4 hydrocarbon
radical), C₁-4alkoxy, or C₁-4 Alkylthio radical; R₃ and R₄ are at para- or
peri-positions).

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(1) Publication number 04096026 A

(4) Date of publication of application 27 03 92

(51) Int. Cl. G02F 1/35
// C09K 9/02

(21) Application number 02211637

(71) Applicant

TEIJIN LTD

(22) Date of filing 13 . 08 . 90

(72) Inventor

TAKEYA YUTAKA

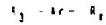
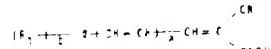
(54) NONLINEAR OPTICAL MATERIAL

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the element having a wide application range in a nonlinear optical field by forming the element of the solid soln of a carboxylic acid compd and arom. deriv which are respectively expressed by specific formulas

CONSTITUTION This solid soln has characteristic 1:10 to 10:1 molar ratio of the carboxylic acids of the formula I and the arom. deriv. of the formula II having a substituent in symmetry. The molar ratio is preferably 1:5 to 5:1 if the compd. of the formula is the carboxylic acid contg. an indole ring. The formation of the solid soln. is executed by mixing in the form of a melt or solid phase or in a suitable solvent. Such solvents are preferably alcohols, such as ethanol, and cyclic ethers, such as dioxane.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



⑪ 公開特許公報 (A) 平4-96026

Int. Cl. 5

G 02 F 1/35
C 09 K 9/02

識別記号

504

Z

官内整理番号

7246-2K

8930-4H

第1回公開 平成4年(1992)3月27日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

②発明の名所 非線形光学材料

③特 願 平2-211637

④出 願 平2(1990)8月13日

⑤発明者 竹谷 豊 東京都足立区旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター内

⑥出願人 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

⑦代理人 弁理士 前田 純博

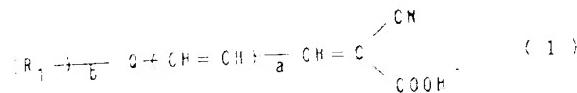
明細書

1. 発明の名称

非線形光学材料

2. 特許請求の範囲

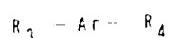
1. 下記一般式(1)



すとし、式中 R_1 はインドール残基又は炭素数5～14の芳香族酸基を表わし、 R_1 は同一若しくは異なり $\text{R}_{11}\text{NR}_{12}$ で表わされるアミノ基、 $\text{R}_{13}-\text{C}-$ で表されるアルコキシ基、 $\text{R}_{14}-\text{S}-$ で表されたアルキルチオ基、シアノ基、ニトロ基、 COCP_{15} もしくは OCOP_{16} で表されるエスチル基、 OCOP_{17} もしくは OCOP_{18} で表されるアミド基、 R_{21} で表される炭化水素基、または、水素原子を含む R_{22} ドール残基を表わすときとし、 R_{23} は、 R_{24} を有する。

しきりは2であり、 a は0、1又は2である。式で表わされるカルボン酸化合物と、下記一般式

(2)



(2)

式中、 Ar は炭素数5～14の芳香族基を表し、 R_3 はシアノ基、ニトロ基、 $\text{R}_{31}-\text{CO}-$ で表わされるケトン基、または $\text{R}_{32}-\text{SO}_2-$ で表わされるスルフォニル基を表し、 R_4 は、 $\text{R}_{41}-\text{NR}_{42}$ で表されるアミノ基、 $\text{R}_{43}-\text{O}-$ で表されるアルコキシ基、または、 $\text{R}_{44}-\text{S}-$ で表されるアルキルチオ基を表す。なお、 $\text{R}_{31}-\text{R}_{32}$ は炭素数5～14のアルキル炭化水素、ハロゲン置換アルキル炭化水素を表す。 $\text{R}_{41}-\text{R}_{42}$ は、水素、または、炭素数1～4の炭化水素基を表す。 $\text{R}_{43}-\text{R}_{44}$ は、炭素数1～4の炭化水素基を表す。 R_{31} は、 R_{41} と相互に、 R_{42} は、 R_{44} と相互に置換する。

このガラス状の前駆体は、主成分の分子量

とを特徴とする非線形光学材料

3. 発明の詳細な説明

・電界上の利用分野：

本発明は、非線形光学材料分野、さらには特に大きな二つの非線形光学特性を有する有機芳香族系材料に関するもの。

・従来の技術

非線形光学効果とは、例えば、レーザー光のような強い光電場を、物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電界の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの三次以上の高次の効果があらわれることを示す。

三次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長に変換する第2高調波発生、1種類の波長の光を2種類の光に変換させるバラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、従来的には、光データの情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あ

のために、有機物では、分子のレベルでは、大きな分子非線形感受率を有していても、固体化、結晶化の段階では、その大きい非線形感受率を発現させる背景となる分極の効果の故に、より安定な中心対称のある構造が優先的に形成され、このために、光学素子として、三次の非線形光学効果が全く発現されないという大きな問題点があった。

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、かつその分極の寄与が大きくなる長い共役基ほど大きくなるが、逆に、共役長さが長くなると吸収波長は、長波長側にずり、入射光の1/2の波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光導体や、化学的に変性、あるいは、熱エネルギーの吸收により損失することがある。従って、单纯に非線形率を高めることは、有利でないことが多い。

例えば、記述(1)で示されるようなカルボキシル基、アミノ基などと電子吸引性の大きい基團(カルボキシル基、アミノ基等)の電子雲が離れて存在する場合、二つの原子群との電子雲を離して存在す

るいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。一般に、この分野においては

LMO₂を中心とした無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指數が必ず大きい事、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、耐湿性がおおきい、安定性が低いなどの弊りから所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うことなどの欠点があつた。

近年、これらの無機材料に対して、有機材料の検討が盛んに試みられるようになってきた。これは、有機物の応答が主として、光電子系の分極に連携するので、非線形光学効果が大きく、かつ、応答速度も大きいことが確かめられ、報告されている。例えば、エイ・シー・エス・レンボジウム・シリーズ233巻(ACS Symposium Series Vol.233, 1983)に数多くの報告がなされている。本発明で、問題とする三次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子、または、結晶で対称中心が存在すると顯在化しない、この理由

ことで、分子分極を増大させた化合物は、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待されるが、実際には、その分子分極の大きさの為に反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生が観測されないことが多い。一般に、結晶構造を計算することは、困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶系を作成するのは難しい。

この困難を克服する為に本発明者は先に分子レベルでの非線形感受率をそのまま結晶構造に発現させる事に成功し、既に光学活性のキラル構造を利用する発明として出願した(特願昭63-72081号、特願昭63-72086号)。キラルな基の導入以外にこのような非対称な構造を結晶間体内に誘起させることは通常ではなかなか難しく、水素結合の箇所や、非対称基で結晶子の尺寸を計り、相互の安定化を読みる検討がなされていて、材料に規定された事が多く、一般的な技法にはなっていないのが現状である。

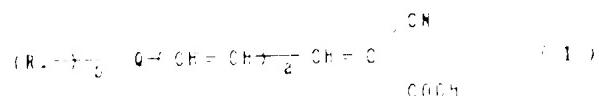
したがって、次に非線形光学特性を有する代表

的な材料として、2-メチル-4-ニトロアミニン(MNA)がある。この化合物は、本来大きい分子非線形要素を有するが、ニトロアミニンが、効果で、結晶化に際して、反軸対称中心を形成する為に、メチル基を導入することで、この形成を抑制するために開発された材料である。この様に電子供与基と電子受容基とが相互に芳香環を中心に対象の位置にある時には、その電子の流れの効果の為に、本質的に大きい非線形光学生能が予測されるにも関わらず、上の理由により、実際に非線形光学、特に三次の非線形光学特性が発現することが著しく困難になる事が多い。

本発明はかかる欠点を改良すべく達成されたものであり、さらには本発明のある部分は双極子の相互の寄与の組合せを勘案することにより非対称構造を発現させることにより達成されたものである。

即ち本発明は、

1. 下記一般式(1)



但し、式中 Q はインドール残基又は炭素数 9
～14 の芳香族酸基を表わし、R₁ は同一若し
くは異なり R₂ NH₂ で表わされるアミノ基、
R₃ = O- で表されるアルコキシ基、R₄ =
S- で表されるアルキルチオ基、シアノ基、
ニトロ基、-COOP₁₅ もしくは -OCOP₁₆ で表さ
れるエステル基、-CONHR₁₇ R₁₈ もしくは -N
(R₁₉)COR₂₀ で表わされるアミド基、R₂₁ で表
わされる炭化水素基；または、水素原子；を
表わし、Q がインドール残基を表わすときは 1
であり、Q が上記芳香族残基を表わすと
きは 2 であり、a は 0 ～ 1 又は 2 である。
で表わされるカルボン酸化合物と、下記一般式



式中、Arは炭素数6～14の芳香族基を表す。

—R₃はシアノ基、ニトロ基、R₃₁—CO—で表わされるケトン基、またはR₃₂—SO₂—で表されるスルfonyル基を表し、—R₄は、R₄₁NR₄₂で表されるアミノ基、R₄₃—O—で表されるアルコキシ基、または、R₄₄—S—で表されるアルキルチオ基を表す。なお、R₃₁—、R₃₂—は炭素数1～4のアルキル炭化水素、ハロゲン置換アルキル炭化水素を表す。R₄₁、R₄₂は、水素、または、炭素数1～4の炭化水素基を表し、R₄₃、R₄₄は、炭素数1～4の炭化水素基を表す。F₁～F₄は相互に、パラ位、または、メタ位に位置する。

で表される芳香族誘導体との固溶性があること、を特徴とする非線形光学材料である。

一般式(1)において右は出来数で、 140 が西
京残存件を表すことができ、かかる件は上に
は「東北ほ」で「シ」、「ス」セイ、「ビテ」の三本
ノミテ、ナツタリ、ビテエニシキ、アカウタ
等である。

セン、ベンゾフラン、ベンゾチオフェン、インドール、キノリン、イソキノリン、カルバゾール、キサンテンから誘導される基を挙げることができる。既中、ベンゼン、または、ナフタレンから誘導される基が好ましい。

この場合の R_1 としては、前記基を示すが、例えば、メトキシ基、エトキシ基、カーボロボキシ基、カーボトキシ基、フェノキシ基で表わされるエーテル基、アミノ基、モノメチルアミノ基、モノエチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ(カーボニル)アミノ基、メチルエチルアミノ基、アミド基、ジカロエーテルアミノ基等のアミノ基、メチルチオ基、エチルチオ基、カーボニルチオ基、フェニルチオ基で表されるチオエーテル基、ジアノ基、エトロ基 $-NO_2$ の芳香族基から構成されるカルボン酸のメチルエステル基、エチルエスチル基、カーボニルエスチル基、カーボキシエチル基、フェニルエスチル基、のよろな COCR₂ で表されるエスチル基あるのは、アセチル基、基、アセト酢酸基、アセト基

メチルオキシ基、ベンザイルオキシ基のようないかで表されるエステル基、 R_1 の芳香族基から構成されるカルボン酸アミド基とそのアミド基、メチルアミド基、エチルアミド基、ジメチルアミド基、ジエチルアミド基、プロピルアミド基、ジプロピルアミド基、ブチルアミド基、ジブチルアミド基、テトラミド基のようないかで表されるアミド基。あるいは、ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベニズイルアミド基のよしなり、 $\text{NH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2$ で表されるアミド基。あるいは、メチル基、エチル基、プロピル基、のよしなる炭化水素基である。

またこの場合一般式(1)において複数の R_1 のいずれかが水素原子の場合、水素原子以外の置換基は、 $- \text{CH}=\text{CH}_2$ 基と $\text{p}-$ 位または $\text{o}-$ 位にあることが好ましく、共に水素原子以外の場合は、 $\text{p}-$ 位、及び $\text{o}-$ 位にあることが好ましい。

非線形光学効果を高らしめるためには、分子構造として、大きな双極子を有することが必要である。この目的の為に一般式は、シアノ基、カルボ

キシル基を同一炭素原子上に存在させる。また、その分子分量が相互に干渉しあうためには、共役系があることが望ましいが、共役長さが長くなると吸収極大が長波長側に伸び、入射光波長における第2高調波により損傷を生ずる恐れがある。

このために、共役長は余り長くではない。この場合の一例式(1)で表されるカルボン酸としては、例えば次の化合物を挙げることができます。

3-(α -ジエチル- α -シアノプロペノン酸)、3-(α -ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -アミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -アミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、 $\text{m}-$ 、 $\text{o}-$ 置換

誘導体：

3-(p -メトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p -エトキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p -ブロビルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p -ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p -ベンチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p -カーヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p -デカノキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、 $\text{m}-$ 、 $\text{o}-$ 置換誘導体：

3-(α -メチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -エチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ブロビルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ブチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -カーヘキルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -デカノチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジメチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジエチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジブチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -モノメチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -モノエチルチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、 $\text{m}-$ 、 $\text{o}-$ 置換誘導体：

3-(p -アカンチオフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、 $\text{m}-$ 、 $\text{o}-$ 置換誘導体：

3-(p -アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(p -ブロビオニルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、 $\text{m}-$ 、 $\text{o}-$ 置換誘導体：

3-(p -ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(m -ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(o -ニトロフェニル)-2-シアノプロペノン酸

3-(α -ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジブチルアミドフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、3-(α -ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロペノン酸、及びそれらの、 $\text{m}-$ 、 $\text{o}-$ 置換誘導体：

3-(1-アセチルアミノフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-(1-プロピオニルアミノフェニル)-2-シアノブロベノン酸、及びそれらの、並びに、m=0の置換誘導体。

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノアミノブロベノン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-(p-アロビルフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-(p-アセチルフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-(p-アセチルアミノブロベノン酸、3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-(p-アセチルフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノブロベノン酸、3-(p-テカノフェニル)-2-シアノアミノブロベノン酸、及びそれらの、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、並びに、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、並びに、m=0の置換誘導体。

3-酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルオキシカルボニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルオキシカルボニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、並びに、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルチオフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルアミノフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、並びに、m=0の置換誘導体。

2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、2-シアノ-5-(p-アセチルフェニル)-2,4-ペンタチエン酸、及びそれらの、並びに、m=0の置換誘導体。

で表される置換フェニル-2-シアノ-2,4-ペンタチエン酸誘導体。

2-シアノ-7-フェニル-2,4,5-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-メチルアミノフェニル)-2,4,5-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジアキルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエチルアミノフェニル)-2,4,6-ヘアタトリエン酸、及びそれらの、四十一。一四換説等体：

2-エチルオキシフェニル)-2,4-ジアノ-7-ヘプタトリエン酸、2-エチルオキシ(エチル)-2,4-ジアノ-7-ヘプタトリエン酸、2-シアンオキシ(エチル)-2,4-ジアノ-7-ヘプタトリエン酸、2-シアンオキシ(エチル)-2,4-ジアノ-7-ヘプタトリエン酸。

それらの、 $m = 0$ の置換誘導体

2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-アブチイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸 及びそれらの、m-、o-

リエン酸、2-シアノ-7-(4-フチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの加成- α -置換誘導体。

2. 3. 4. 7. 11. チルチオエニカル
2. 4. 11. ハズタ・リエニ酸 2. 3. 4.
7. 11. ピロビルチオエニカル 2. 3. 4.
11. ハズタ・エニ酸 2. 3. 4. 7. 11. チ
ルチオエニカル 2. 3. 4. ハズタ・リエ
ニ酸 及びそれらの、カルボン酸置換體。

2-シアノアーティル(2-シアノアセチルエニル)=2-
4, 6-ヘキタトリエン酸、及びそれらの m =
n = 置換誘導体。

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニルアルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、
2-シアノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-
シアノ-7-(p-アロビルオキシカルボニルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-
シアノ-7-(p-オキシカルボニルアルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及
2-シアノ-7-(p-オキシカルボニルアルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸。

2-シアノ-7-(α -ニトロフェニル)-2,
4, 6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-
o-置換誘導体：

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2,
4, 6-ヘアタトリエン酸、2-シアノ-7-
(ロ-エキルフェニル)-2, 4, 6-ヘアタト
リエン酸、2-シアノ-7-(p-アロビルフェ
ニル)-2, 4, 6-ヘアタトリエン酸、2-シ
アノ-7-(p-ブチルフェニル)-2, 4, 6-
ヘアタトナエン酸、及びそれらの、並びに、の
重複誘導体。

で表される置換フェニル-2-ヒドロ-1-ヘキサメチルエチル酸誘導体。

3 - シ - インボル + 2 - シ - アノアロウ
ノ酸 + 3 - (3 - インボル) + 2 - シ - アノアロ
ウスノ酸 + 3 - (5 - タロウ) + 3 - インボル
+ 2 - シ - アノアロウスノ酸 + 2 - シ - アノ - 5
3 - インボル + 2 - タ - ベンタチエニ酸
2 - シ - アノ - 5 + 2 - オ - インボル + 2 - オ
ベントチエニ酸 + 2 - シ - アノ - 5 + 2 - オ

ロ、3-(3-イソドリル)-2,4-ベンタデエン酸、
2-シアノ-7-(3-イソドリル)-2,4-
6-ヘプタドエン酸、2-シアノ-7-(3-
イソドリル)-2,4-6-ヘプタドエン酸、
2-シアノ-7-(ラ-クロロ-3-イソドリル)-
2,4-6-ベンタトリエン酸。

一方、(2)がアントラゼン基を表す場合、かかる一般式(1)における好ましい例示化合物として、

3-(3-イソドリル)-2-シアノアブコベノ
ン酸、3-(2-イソドリル)-2-シアノアブコベ
ノン酸、5-(3-イソドリル)-2-シアノア
ベノタジエン酸、1,3-5-(2-イソドリル)
-2-シアノベンタジエン酸、1,3-、或は、
イソドール環の4位、5位、7位の位置にニトロ
基を置換した上記カルボン酸、メトキシ基、エト
キシ基を置換した上記カルボン酸、メチルチオエ
ーテル基を置換した上記カルボン酸、4位にアセ
チルオキシ基を置換したカルボン酸類を好ましく
あげる事ができる。

1、4位、2、6位、に位置する場合、アントラ
ゼン環では、1、4位、9、10位、2、6位、に
位置するような場合を例示する事が出来る。

かかる化合物(2)としては、つきのものを挙
げることができる。

p-ニトロアニソール、p-ニトロジメチルア
ニリン、p-ニトロモノメチルアニリン、p-ニ
トロフェニルメチルチオエーテル、p-ニトロア
ニリン、p-シアノアニソール、p-シアノジメ
チルアニリン、p-シアノモノメチルアニリン、
p-シアノフェニルメチルチオエーテル、p-シ
アノアニリン、p-アセチルアニソール、p-ア
セチルジメチルアニリン、p-アセチルモノメ
チルアニリン、p-アセチルフェニルメチルチオエ
ーテル、p-アセチルアニソール、p-トリフルオ
ロカロメノール、p-トリフルオロジメチルアニ
ソール、p-トリフルオロモノメチルチオエーテ
ル、p-トリフルオロメチルチオエーテル、p-トリ
フルオロアセチルチオエーテル、p-トリフル
オロアセチルアセチルチオエーテル、p-トリフル
オロアセチルアセチルチオエーテル。

一方、一般式(2)においては、R₃、R₄、
R₅は、各々、電子供与基、電子吸引基を表して
いるが、かかる官能基としては、R₃として、シ
アノ基、ニトロ基、アセチル基、アルキルスルホ
ニル基、アロビリル基、ブチル基、モノクロル
メチル基、ジクロルメチル基、の様な炭化水素基
の一部をハロゲンに置換した化合物、トドロコロ
メチル基、トリフルオロメチル基の様に炭化水素
基の水素がすべてハロゲン原子に置換したものら
をあげる事が出来る。

R₄としては、アミノ基、ジメチルアミノ基、
ジエチルアミノ基、モノメチルアミノ基、モノエ
チルアミノ基、メチロキシ基、エチロキシ基、ア
ロボキシ基、メチルチオエーテル基、エチルチオ
エーテル基らを好ましく挙げられる。

また、R₃、R₄は、各々、電子供与基、電子
吸引基を表しているので、相互に芳香環のパラ位、
ペリ位に位置している事が必要である。かかる位
置関係としては、芳香環がベンゼン環の場合は、
パラ位であり、ナフタレン環の場合には、相互に、

ジ、p-トリフルオロアセチルモノメチルアニリン、
p-トリフルオロアセチルフェニルメチルチ
オエーテル、p-トリフルオロアセチルアニリン、
p-スルホニルメチルアニリン。

本発明の固溶体は、一般式(1)のカルボン酸
類と対称に置換基を有する一般式(2)の芳香族
誘導体とが、モル比で、1:10~10:1から好ま
しく形成される。一般式(1)の化合物がイソド
ール環を含むカルボン酸の場合、上記モル比は1:
5~9:1が好ましい。

固溶体の形成は、溶融物、固相あるいは、適当
な溶媒のなかでの混合により実施される。かかる
溶媒としては、エタノール、メタノールらのアル
コール類、ジオキサン、テトラヒドロフルランら
の環状エーテル類を好ましくあげることができる。
また、溶融から固溶体を形成する方法が、操作性
の観点からより好ましいが、化合物の安定性の観
点から、なり高溫で行うのは好ましくなく、構成
する化合物の低い方の変化温度、融点付近に設定
する事で、操作性を保ち、安全性の方を優先す。

かくして得られたカルボン酸と尿素誘導体との固形体は、結晶の形態をとり、形成性に優れ、各種電子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することが出来る。

(実施例)

以下に実施例を用いて、本発明をさらに詳しく述べる。なお、実施例中には、特に断かない限り、重量基準である。また、実施例中、第2高調波の発生の測定は、次の様に行つた。すなわち、エス・ケー・クルツ S.K. Kurtz (2) 等によるジャークルオブアブライドマイクロス (J.A.D.L. Phys.) 39巻3798ページ (1968年) 中に記載されている方法に準拠して、本発明の粉末に対して行つた。入射光源として Nd-YAG レーザ (2 kW の 2 Hz ピルス) の 1.06 μm の光線を使用、ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、発生した緑色光を検知することにより行つた。

代表的なカルボン酸の合成例

参考例 1 2-シアノ-3-(4-メトキシフェニル)-2-ケトベタジエノン酸 (1) の合成

の C : 55.02 %, H 2.7 %, N : 12.84 % とい一致を示した。 λ_{max} は、302 nm であった。

参考例 3 3-(3, 4-ジメトキシフェニル)-2-シアノアロペノン酸 (3) の合成

p-ニトロベンズアルデヒド 29.76 g を加えて、3, 4-ジメトキシベンツアルデヒド 25.38 g を用いる以外は、実施例 2 と全く同様に、シアノ酢酸メチルとの反応を水酸化ナトリウム水溶液でおこない、得られる固体をエタノールから再結晶を2回繰り返して、目的物 19.84 g を得た。融点 206.1 °C。元素分析値 C : 61.94 %, H 4.78 %, N : 6.04 % となり、計算値の C : 61.79 %, H 4.76 %, N : 6.01 % とい一致を示した。 λ_{max} は、353 nm であった。赤外吸収スペクトルには、波数 2221 に CN 基, 1696, 1573, 1512 にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。同様の方法で、別表 1 の各種カルボン酸を合成した。

参考例 4~9 各種カルボン酸化合物 (4~9) の合成

参考例 1 の合成を方法で、第 1 表に示す条件で

1.72 g の水酸化ナトリウムの 400 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 2.51 g を加え、更に搅拌下に p-ニトロキシルシナムアルデヒド 2.76 g を加えて、85 °C に加熱し、40 時間搅拌を継続する。反応終了後、12 N の塩酸に加えて固体を回収する。この固体をメタノール・水混合溶媒で再結晶し、目的物 2.7 g を得た。このものの融点は、230 °C。元素分析値 C : 68.10 %, H 4.85 %, N : 6.11 % とい一致を示した。吸収極大波長は、375 nm であった。(メタノール浴媒中)

参考例 2 2-シアノ-3-(4-ニトロケイヒ酸) (2) の合成

12.77 g の水酸化ナトリウムの 400 ml 水溶液にシアノ酢酸メチル 30.39 g を溶解させた後、窒素雰囲気下に p-ニトロベンズアルデヒド 29.76 g 加え、51 時間搅拌加熱還流を継続する。反応後、12 N の塩酸に加え、沈殿を回収する。この固体をメタノールから再結晶を 2 回繰り返し、収率 51 % で結晶を得た。融点 207 °C。元素分析値 C : 55.91 %, H 2.93 %, N : 12.60 % となり、計算

ルボン酸 (化合物 (4~9)) (それぞれ参考例 4~9 に対応する) を合成した。

表 1

カルボン酸 化合物番号	構造	融点 °C	λ_{max}
* 4	$(\text{CH}_3)_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	229	320
* 5	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	225	399
* 6	$(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	265	440
7	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	210	295
8	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	212	320
9	$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	235	360
* 10	$\text{HOC}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$	214	360
* 4~5: 未記載のカルボン酸			
* 10: 開式			

* 4~5: 未記載のカルボン酸

* 10: 開式

$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$

$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$

$\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})\text{COOH}$

実施例1 固溶体の形成方法(A)

実施例1で得られた、カルボン酸(1) 2.0 g と p-ニトロジメチルアニリン 2.0 g を粉末でよく混ぜ合わせ、エタノール 60 ml に加熱し、均一液相を室温まで冷却することで、4.0 g の黄色結晶を得た。この固体を粉碎し第2高調波発生性能を調べた結果、尿素の約5倍の強度を示した。

実施例2 固溶体の形成方法(B)

実施例1で得られた、カルボン酸(1) 2.0 g と p-アセチルアニリン 2.0 g を粉末でよく混ぜ合わせ、これを 170 °C に 20 分静置する。混合系は、均一な液状となり、室温に冷却すると結晶固体が析出した。これをよく粉碎して、第2高調波発生性能を調べた結果、尿素の約8倍の強度を示した。

実施例3～14

第1表

実施例	加1物(1) + 化合物(2)	形成手法	SHG強度
3	カルボン酸 1 + p-アセチルアニリン	A	4.2
4	カルボン酸 1 + p-ニトロ、2-アミノフェノール	B	3.5
5	カルボン酸 2 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	4.0
6	カルボン酸 10 + 4-トキシ、3-メチルアミン	B	3.0
7	カルボン酸 2 + カルボン酸 1	A	5.0
8	カルボン酸 2 + p-モノメチルニトロアニリン	A	2.5
9	カルボン酸 6 + p-ニトロブメチルアニリン	B	2.0
10	カルボン酸 7 + p-トキシアニリン	B	0.5
11	カルボン酸 8 + p-トリフルオロアニリン	A	2.5
12	カルボン酸 4 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	2.0
13	カルボン酸 2 + p-ジメチルアミノアセトフェノン	B	2.0
14	カルボン酸 3 + p-メトキシアニリン	B	2.0

実施例15 固溶体の形成方法(A)

3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 2.0 g と p-ニトロアニリン 2.0 g を室温でよく混合し、窒素気流下 160 °C にて、20 分静置した。混合系は、一旦液状に変化し、室温に冷却することで固化し、結晶の形成が観測された。この状態で、粉碎し、第2高調波の発性の測定を行った結果、Nd-YAGレーザーの第2高調波に該当する緑色の発光が観測されその強度は、尿素の約12倍の強度を示した。

実施例16 固溶体の形成方法(B)

3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 2.0 g と p-ニトロアニリン 2.0 g を室温でよく混合し、25 ml のエタノールを加えて、湯浴にて加熱溶解を行い、針状結晶を得た。この結晶を乳鉢でよく粉碎し、第2高調波の発生性能を測定したところ、緑色の発光が認められた。

実施例17～24

実施例15の形成方法(A)、または、実施例16の形成方法(B)で示す表に示す、以下の実験結果

導体(1)と芳香族誘導体(2)との固溶体を作成し、その第2高調波(SHG)発生能を調べた。

第2表

実施例	化合物(1) + 化合物(2) : 形成手法(重量比)	SHG強度
17	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + p-アセチルアニリン : A	6
18	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + 5-ニトロ、2-アミノフェノール : A	4
19	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + p-ジメチルアミノアセトフェノン : A	8
20	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + 4-トキシ、3-メチルアミン : A	3
21	3-(3-インドリル)-α-シアノプロペノン酸 + カルボン酸 1	3
22	3-(4-アセチルオキシ)インドリル-α-シアノプロペノン酸 + p-ニトロアニリン : A	3
23	3-(3-インドリル)-2-シアノピメントエニ酸 + p-ニトロアミン : A	2
24	3-(3-インドリル)-α-カーボニアブロノン酸 + メトキシアニリン : A	3

(発明の効果)

本発明のインドリルカルボン酸化合物と芳香族系からなる反転対称性のない結晶化合物は、非線形効果が大きいので、光データ処理、情報通信または、光通信システムにおいて用いられる光スイッチあるいは、光演算処理に用いられる光及安定電子、光スイッチなどの電子としてひらく利用することができる。

特許出願人 帝人株式会社

代理人 井理士 前田純博

